

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-235209

(43)Date of publication of application : 08.09.1998

(51)Int.Cl.

B01J 38/60  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
B01D 53/96  
B01J 23/92

(21)Application number : 09-043442

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 27.02.1997

(72)Inventor : OBAYASHI YOSHIKI  
IIDA KOZO  
MORII ATSUSHI  
NAITO OSAMU  
HATTORI AKIRA

## (54) METHOD FOR REGENERATING DENITRATION CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To regenerate a denitration catalyst whose denitration performance is deteriorated.

SOLUTION: In the regeneration of the denitration catalyst whose denitration performance is deteriorated, the concentration of hydrofluoric acid in a washing liquid is regulated to 0.3-3wt.% and the temp. of the washing liquid is maintained at 20-80° C and the catalyst is washed to regenerate the denitration catalyst. Also the denitration catalyst is washed at the above described condition and dried, then a catalyst activation component is impregnated and deposited on the catalyst to regenerate the denitration catalyst.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3377715

[Date of registration] 06.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-235209

(43)公開日 平成10年(1998)9月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 38/60

B 0 1 J 38/60

B 0 1 D 53/86

Z A B

23/92

Z A B A

53/94

B 0 1 D 53/36

Z A B

53/96

1 0 2 E

B 0 1 J 23/92

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-43442

(22)出願日

平成9年(1997)2月27日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 尾林 良昭

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 飯田 耕三

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 守井 淳

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工

業株式会社長崎造船所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 脱硝触媒の再生方法

(57)【要約】

【課題】 脱硝性能が低下した脱硝触媒の再生方法に関する。

【解決手段】 ① 脱硝性能が低下した脱硝触媒の再生にあたり、洗浄液中のフッ化水素酸濃度を0.3～3重量%とし、洗浄液の温度を20～80℃に維持して触媒を洗浄して脱硝触媒を再生する方法及び② 上記①の条件で脱硝触媒を洗浄し、該洗浄触媒を乾燥後、触媒活性成分を触媒に含浸担持させて脱硝触媒を再生する方法。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 脱硝性能が低下した脱硝触媒の再生にあたり、洗浄液中のフッ化水素酸濃度を 0.3～3 重量%とし、洗浄液の温度を 20～80℃に維持して触媒を洗浄することを特徴とする脱硝触媒の再生方法。

【請求項 2】 請求項 1 の条件で脱硝性能が低下した脱硝触媒を洗浄し、該洗浄触媒を乾燥後、触媒活性成分を触媒に含浸担持することを特徴とする脱硝触媒の再生方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は脱硝触媒の再生方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 大気汚染防止の観点から、ボイラや各種燃焼炉から発生する窒素酸化物（以下、 $\text{NO}_x$  という）の除去方法として、アンモニアを還元剤に用い、触媒によって接触的に窒素と水に分解するアンモニア接触還元方式が広く用いられている。現在実用化されている  $\text{NO}_x$  除去触媒は排ガス中のダストによる閉塞を防止するため、ガス接触面積を広くするため、正方形の孔形状を有するハニカム形状触媒が主流となっている。また触媒成分としては酸化チタンを主成分としたものが優れており、活性成分としてバナジウム、タングステンなどを含んだものが一般的に用いられ、主に二元系の  $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$  触媒および三元系の  $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$  触媒が用いられている。この脱硝触媒は使用時間が増加すると共に性能が徐々に低下している傾向にあり、性能低下原因もボイラ等の排ガス発生源の燃料の違いにより異なっている。

【0003】 例えば、重油焚ボイラ排ガスにおいては、主に排ガス中のダストに含有されるナトリウムが触媒に蓄積して性能が低下し、また石炭焚ボイラ排ガスにおいては、主に排ガス中のダストに含有されるカルシウム分が触媒表面に付着し、排ガス中に含まれる無水硫酸と反応して硫酸カルシウムを生成して、触媒表面を覆い、触媒内部への  $\text{NO}$  および  $\text{NH}_3$  ガスの拡散が妨げられ、性能が低下するものである。従来、これらの劣化原因による性能低下触媒の再生には、水および塩酸水溶液による洗浄が効果的であることが知られている。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは石炭焚ボイラ排ガスで用いられた触媒の再生試験を行っていく過程で、従来の水あるいは塩酸水溶液による洗浄では再生効果がほとんど見られない触媒があることを確認した。この原因について、調査した結果、水あるいは塩酸水溶液で再生効果が見られない触媒の表面にはシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）が高濃度で存在することが判った。

【0005】 また、一般的にガスを燃料とする排ガスに適用した脱硝触媒はほとんど劣化が見られないが、近

年、ガスタービン排ガス中で使用した触媒で性能低下が大きいものが見られ、触媒を調査した結果、触媒表面にシリカが高濃度で存在し、この触媒も従来の水あるいは塩酸による洗浄では再生効果がほとんど見られなかった。このガス焚触媒の表面にシリカが蓄積する原因を排ガス発生源の燃料について調査した結果、このガスタービンの燃料ガスには、 $\text{LNG}$  のみではなく、下水処理に用いた汚泥を消化して得られる消化ガスを一部用いていることが判った。このため、消化ガス中のケイ素化合物を分析した結果、有機ケイ素化合物（シリコン）の存在が確認されたことから、シリコンの基本骨格であるシロキサン（ $\sim\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\sim$ ）が残留して触媒表面に吸着して分解し、触媒表面にシリカの形態で蓄積したか、あるいは有機ケイ素化合物が燃焼して、サブミクロンレベルの微細なシリカの粒子が発生し、触媒へ蓄積したことなどが考えられる。

【0006】 以上のことから、触媒劣化原因が触媒表面に蓄積したシリカである場合は、従来の水あるいは塩酸水溶液による洗浄ではほとんど再生効果がないという問題があった。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】 本発明は（1）脱硝性能が低下した脱硝触媒の再生にあたり、洗浄液中のフッ化水素酸濃度を 0.3～3 重量%とし、洗浄液の温度を 20～80℃に維持して触媒を洗浄することを特徴とする脱硝触媒の再生方法及び（2）上記（1）の条件で脱硝性能が低下した脱硝触媒を洗浄し、該洗浄触媒を乾燥後、触媒活性成分を触媒に含浸担持することを特徴とする脱硝触媒の再生方法である。

**【0008】**

【発明の実施の形態】 本発明は燃焼排ガス中の窒素酸化物除去に用いられている脱硝触媒において、その性能低下原因が触媒表面に蓄積したシリカである場合、触媒をフッ化水素酸水溶液（ $\text{HF}$ ）で洗浄し、触媒表面に蓄積したシリカを四フッ化ケイ素として溶解し、触媒を再生するものである。この時、フッ化水素酸濃度が低濃度な場合は十分な再生効果が得られず、また高濃度な場合は再生効果は認められるものの、触媒成型時に触媒の強度を持たせるために、酸性白土、ケイソウ土等の粘土やシリカを主成分としたガラス繊維が数%から十数%添加されており、これらの物質に含有されているシリカ分の一部が溶解するため、触媒の強度が低下し実プラントで必要な強度を下回ることになる。従って、触媒の強度を維持し、再生効果を得るには 0.3～3 重量%のフッ化水素酸で洗浄することが必要である。

【0009】 また、触媒表面に蓄積したシリカがなかなか溶けにくい形態で存在する場合、常温のフッ化水素酸水溶液では、大きな再生効果が見られないことがある。この場合は、フッ化水素酸の洗浄液の温度を 20～80℃とすることにより、触媒表面に蓄積した難溶性のシリ

カ化合物を除去することが可能となる。しかし、フッ化水素酸の洗浄液の液温が高くなると、触媒の活性成分であるバナジウムが触媒から溶出して、触媒中のバナジウム濃度の低下に起因する脱硝性能の低下が起こるので、シリカ化合物を除去したのち、水洗、乾燥後、触媒中のバナジウム濃度が再生前と同じになるようにバナジウムを含浸、担持することを特徴とするものである。バナジウムの担持法としては、五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、硫酸バナジル等のバナジウム化合物を水、有機酸、アミン溶液で溶解した水溶液中に触媒を浸漬するものである。

【0010】（作用）触媒に蓄積したシリカ化合物（主に二酸化ケイ素）をフッ化水素酸水溶液で洗浄して、シリカ化合物を  $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  の反応式の如く、水溶性の四フッ化ケイ素（ $\text{SiF}_4$ ）として洗浄液中に溶解し、触媒表面に蓄積したシリカ化合物を除去することができる。

【0011】また、触媒表面に難溶性のシリカ化合物が蓄積した場合は、フッ化水素酸洗浄液の温度が常温（20℃）ではなかなか溶解しないため、洗浄効果を高めるために洗浄液の温度を高くする必要がある。この時、洗浄効果は増大するものの、触媒の活性成分であるバナジウムの溶出が大きくなり、触媒中に残留するバナジウム濃度が低下し、性能低下の原因物質であるシリカ化合物は除去したにもかかわらず、見かけ上脱硝性能が回復しないことになるので、洗浄条件により触媒中のバナジウムの溶出が大きい場合は、触媒にバナジウムを含浸、担持して、触媒性能の回復をはかる。

【0012】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例及び比較例をあげ、本発明の効果をより明らかにする。

【0013】（実施例1）石炭焚ボイラAプラント排ガス中で約23,000時間用い、図1に示した形状の脱硝触媒（ $\text{TiO}_2 = 89.2\text{wt}\%$ 、 $\text{WO}_3 = 10.2\text{wt}\%$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.6\text{wt}\%$ ）を再生処理するのに当たり、前記触媒をHF：0.03%、0.1%、0.3%、1%、3%、5%水溶液中に洗浄液と触媒の体積比を4.0として、20℃で4時間浸漬したのち、水洗、乾燥した。これを触媒1～6とする。

【0014】（比較例1）実施例1と同じ触媒を再生処理するのに当たり、前記触媒を水またはHCl：1%水溶液中に洗浄液と触媒の体積比を4.0として20℃で4時間浸漬したのち、水洗、乾燥した。これを触媒51および触媒61とする。

【0015】（実施例2）石炭焚ボイラBプラントで約

45,000時間用い、脱硝性能が低下した7.4mmピッチのハニカム形状の脱硝触媒（ $\text{TiO}_2 = 89.2\text{wt}\%$ 、 $\text{WO}_3 = 10.2\text{wt}\%$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.6\text{wt}\%$ ）を再生処理するのに当たり、前記触媒をHF：0.3%、1.0%、3.0%水溶液中に洗浄液と触媒の体積比を4.0として、洗浄液の温度を20℃、40℃、60℃、80℃で4時間浸漬したのち、水洗、乾燥した。これを触媒7～18とする。さらにこの触媒を五酸化バナジウムをシュウ酸に溶解した溶液中に浸漬して、触媒中のバナジウム濃度が洗浄前と同じになるように調製した。これを触媒19～30とする。

【0016】（比較例2）実施例2と同じ触媒を再生処理するのに当たり、前記触媒を水またはHCl：1%水溶液を洗浄液として用い、以下、実施例2と同様に操作した。これを触媒52および触媒62とする。さらに、この触媒62に実施例2と同様に操作して、触媒中のバナジウム濃度が洗浄前と同じになるように調製した。これを触媒63とする。

【0017】（実施例3）下水処理の下水汚泥を消化した時に発生する消化ガスを燃料の一部に用いているガスタービンCプラントで約5,000時間用い、脱硝性能が低下した3.3mmピッチのハニカム形状の脱硝触媒（ $\text{TiO}_2 = 86.5\text{wt}\%$ 、 $\text{WO}_3 = 9.8\text{wt}\%$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5 = 3.7\text{wt}\%$ ）を再生処理するのに当たり、前記触媒をHF：1%水溶液中に洗浄液と触媒の体積比を4.0として、60℃で3時間浸漬したのち、水洗、乾燥した。これを触媒31とする。さらに、この触媒を五酸化バナジウムをシュウ酸に溶解した溶液中に浸漬して、触媒中のバナジウム濃度が洗浄前と同じになるように調製した。これを触媒32とする。

【0018】（比較例3）実施例3と同じ触媒を再生処理するのに当たり、前記触媒を水またはHCl：1%水溶液を洗浄液として用い、以下、実施例3と同様に操作した。これを触媒54および触媒64とする。さらに、この触媒64に実施例3と同様に操作して触媒中のバナジウム濃度が洗浄前と同じになるように調製した。これを触媒65とする。

【0019】（実験例）石炭焚ボイラAプラント、BプラントおよびガスタービンCプラントの未使用触媒及び使用済触媒と実施例の触媒及び比較例の触媒と対比して表1に示す条件で、脱硝性能を測定した。また、実施例1および実施例2においては触媒の圧縮強度を測定した。結果を表2、表3および表4に示す。

【0020】

【表1】

表1 試験条件

供試料 項目	石炭焚ボイラ触媒	ガスタービン触媒
触媒形状	46mm × 53mm × 800mmL	43mm × 53mm × 500mmL
ガス量	20.2Nm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·hr	23.0Nm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·hr
S V	10,400h <sup>-1</sup>	20,200h <sup>-1</sup>
NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub>	1.0	1.0
ガス温度	380°C	370°C
ガス性状	NO <sub>x</sub> = 150ppm NH <sub>3</sub> = 150ppm SO <sub>x</sub> = 800ppm O <sub>2</sub> = 4% CO <sub>2</sub> = 12% H <sub>2</sub> O = 11% N <sub>2</sub> = バランス	NO <sub>x</sub> = 65ppm NH <sub>3</sub> = 65ppm SO <sub>x</sub> = 0ppm O <sub>2</sub> = 14% CO <sub>2</sub> = 5% H <sub>2</sub> O = 5% N <sub>2</sub> = バランス

【0021】

【表2】

表2 試 験 結 果

プラント	実用例及び比較例		触 媒	脱 硝 率 (%)	圧縮強度比
A (石炭焚)	実 施 例 1	HF 0.03%	1	73.1	1.03
		HF 0.1%	2	78.0	1.05
		HF 0.3%	3	80.7	1.00
		HF 1%	4	80.9	0.95
		HF 3%	5	80.9	0.92
		HF 5%	6	80.7	0.47
	比較例 1		51	71.0	-
			61	71.0	-
	-		使用済触媒	67.9	1.05
	-		未使用触媒	80.7	1.00

・ 脱硝率 (%) =  $\{(\text{入口NOx} - \text{出口NOx}) / \text{入口NOx}\} \times 100$

・ 圧縮強度比 = 供試料 / 未使用触媒

【0022】

【表3】

表3 試験結果

プラント	実施例及び比較例	洗浄条件		触媒	脱硝率(%)	圧縮強度比
		洗浄液	温度(°C)			
B (石炭)	実施例2	HF 0.3%	20	7	66.8	-
				19	74.0	1.00
			40	8	69.4	-
				20	80.5	0.98
			60	9	68.5	-
				21	80.8	0.96
		80	10	67.6	-	
			22	81.1	0.90	
		HF 1.0%	20	11	67.1	-
				23	74.7	0.95
			40	12	69.0	-
				24	81.5	0.93
			60	13	68.7	-
				25	81.0	0.94
		80	14	65.3	-	
			26	81.2	0.85	
		HF 3.0%	20	15	67.4	-
				27	75.3	0.92
			40	16	69.0	-
				28	81.3	0.90
	60		17	68.0	-	
			29	81.5	0.90	
	80	18	64.3	-		
		30	81.0	0.80		
	比較例2	水	40	52	66.4	-
		HCl 1.0%	40	62	67.6	-
40			63	71.6	-	
-			使用済触媒	66.8	1.09	
-			未使用触媒	80.7	1.00	

- ・脱硝率(%) = {(入口NOx-出口NOx)/入口NOx} × 100  
 ・圧縮強度比 = 供試料/未使用触媒

【0023】

【表4】

表4 試験結果

プラント	実用例及び比較例	触媒	脱硝率(%)
C (ガスタービン)	実施例3	31	94.5
		32	95.5
	比較例3	54	86.0
		64	86.2
		65	86.2
	-	使用消触媒	86.0
	-	未使用触媒	96.7

$$\text{脱硝率(}\%) = \{(\text{入口NOx}-\text{出口NOx})/\text{入口NOx}\} \times 100$$

【0024】この結果、触媒表面にシリカの化合物が蓄積して、脱硝性能が低下した触媒を再生するにあたり、洗浄液中のフッ化水素酸濃度は0.3重量%以下ではその効果が小さく、また3重量%以上では脱硝性能の回復は見られるものの、触媒成型時に触媒の強度を保つために添加された粘土およびガラス繊維中のシリカ分の一部を溶解して、強度が低下するので、0.3重量%から3重量%の範囲であることが必要である。

【0025】また、実施例2に示すように、触媒表面に蓄積したシリカの化合物が溶解しにくい場合は、洗浄液の温度が20℃程度ではシリカがほとんど溶解せず、十分な再生効果が得られることから、洗浄液の温度を40℃以上に加熱する必要がある。ただし、洗浄液の温度80℃になると触媒の強度が低下するので、好ましくは4

0℃から60℃の範囲であることが望ましい。

【0026】洗浄液の温度を40℃以上にすると、洗浄時に触媒の活性成分であるバナジウムの溶出が起こって触媒性能が低下するので、シリカの化合物を溶解除去したのち、溶出したバナジウムを触媒に含浸することにより、触媒の再生が可能であることが判った。

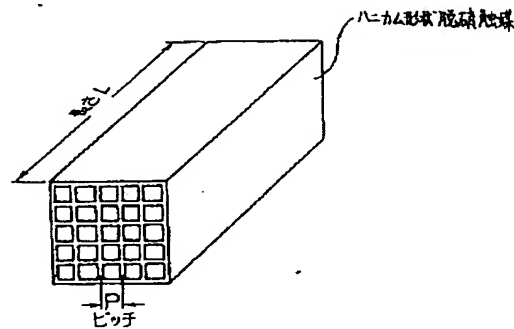
【0027】

【発明の効果】本発明によれば、従来、シリカ化合物の蓄積で性能低下した触媒は再生不可能で廃棄されていたが、再生が可能となり、産業廃棄物が減量し、この工業的效果は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で使用したハニカム形状の脱硝触媒の斜視図。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 内藤 治  
長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

(72)発明者 服部 晃  
長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

BEST AVAILABLE COPY